

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-47380

(43)公開日 平成5年(1993)2月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 4/32		8520-4K		
4/52		8520-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-291026	(71)出願人	000005382 古河電池株式会社 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番 1号
(22)出願日	平成3年(1991)8月19日	(72)発明者	澤 春夫 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社いわき事業所内
		(74)代理人	弁理士 北村 和男

(54)【発明の名称】 アルカリ二次電池用水酸化ニッケル極

(57)【要約】

【目的】 電池の内部に発生する水素ガスの吸収速度を早めて、内圧の低下をもたらし、正極に対する負極の過剰容量を小さくでき、電池の一定体積当たりの電池容量の増大を可能としたアルカリ二次電池用水酸化ニッケル極を提供する。

【構成】 マンガン系添加剤の少なくとも1種の添加剤を含有して成るアルカリ二次電池用水酸化ニッケル極。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属マンガンの MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 MnO_3 、 Mn_2O_7 、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnCO_3$ 、 K_2MnO_2 、 $KMnO_4$ などのマンガ系添加剤の少なくとも1種を含有して成るアルカリ二次電池用水酸化ニッケル極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ二次電池用水酸化ニッケル極に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル・水素電池などのアルカリ二次電池の正極として用いられる水酸化ニッケル極には、ペースト式、焼結式の2つの形式があるが、いずれの場合も活物質である水酸化ニッケルを主体とし、これに導電補助剤としてニッケル或いはコバルトなどから構成されて居る。又その活物質を保持する電極基体として、ペースト式の場合は、一般に発泡ニッケルが用いられ、焼結式の場合は、一般にニッケル焼結体が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし乍ら、従来の上記水酸化ニッケル極を正極としたアルカリ二次電池は、充電時、負極から発生する水素ガスを酸化吸収する速度が極めて小さい。そのため、密閉型のニッケル・カドミウム電池或いはニッケル水素電池において酸素ガスを水素ガスに先立って発生させて、これを負極で還元吸収させるために、正極に対する負極の容量をかなり過剰にせざるを得ず、従って又、それだけ電池の体積が増大する不都合を伴った。しかし乍ら、電池の体積が限られているので、負極を過剰にするにも限度があり、その結果、水素ガスの吸収が充分に出来なくなり、水素ガスによる電池の内圧が高くなる傾向をもたらす。逆に、正極の容量をそれだけ小さくすれば、電池容量が小さくなる不都合をもたらした。又特に、ニッケル・水素電池では、温度上昇だけでも水素化合物から直接水素ガスを放出するので、その脱ガス成分に可燃性の水素ガスが含まれるという問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記従来のアルカリ二次電池用水酸化ニッケル極の不都合を解消し、発生する水素ガスの吸収速度が増大し、従って、正極に対する過剰容量を小さく出来、更には電池の内圧を低下させ得るアルカリ二次電池用水酸化ニッケル極に係り、金属マンガンの MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 MnO_3 、 Mn_2O_7 、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnCO_3$ 、 K_2MnO_2 、 $KMnO_4$ などのマンガ系添加剤の少なくとも1種を含有して成る。

【0005】

【作用】 本発明の作用は明らかでないが、該水酸化ニ

ケル極に添加された該マンガ系添加剤は、充電により水素ガス吸収活性の高い酸化マンガ化合物となり、水素ガスに触れると速かにこれを接触置換して吸収する。このようにマンガ系添加剤は、一旦水素ガス吸収で還元状態となっても、再び充電により電氣的に酸化される。従って、かかる水素ガス吸収剤の添加された本発明の水酸化ニッケル極は速かな水素ガス吸収性能を継続して発揮する。従って、アルカリ二次電池の正極として使用することにより、従来に比し水素ガス吸収速度が著しく大きく、水素ガスによる内圧の上昇の少ない電池をもたらす。

【0006】

【実施例】 次に本発明の実施例を詳述する。活物質として水酸化ニッケル粉末と本発明の添加剤として金属マンガ粉末と結着剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末とを、重量比で87:10:3の割合で混合した後、この活物質合剤を電極基体である発泡ニッケル板に充填し、次で3t/cm²で加圧成形して、直径20mmの円盤型の本発明の水酸化ニッケル極を作製した。(以下これを本発明電極Aと称する)。更に、本発明の他の実施例として、前記の金属マンガ粉末の添加量の半分をニッケル粉末に置き換えた、即ち92:5:3の配合割合で混合した活物質合剤を前記と同様にして発泡ニッケル板に充填し、加圧成形して直径20mmの円盤型の本発明の水酸化ニッケル極を作製した。(以下これを本発明電極Bと称する)。

【0007】 比較のため、前記の金属マンガ粉末をニッケル粉末に置き換えた、即ち本発明のマンガ添加剤を添加しない、水酸化ニッケル、ニッケル粉末、前記結着剤を87:10:3の配合割合で混合して成る活物質合剤を同様にして発泡ニッケル板に充填し、加圧成形して直径20mmの従来の水酸化ニッケル極を作製した。(以下これを従来電極Cと称する)。

【0008】 次に、上記に作製した3種類の電極A、B、Cにつき、下記するガス量測定装置により、次のように試験し、その夫々の水素ガス吸収速度を測定した。即ち、図1は、該測定装置を示す。図面で1は内部に30wt.%水酸化カリウム電解液2を入れた第1容器、3は内部に同じ水酸化カリウム電解液2を入れた第2容器、4は該第1容器1と該第2容器3の夫々の水酸化カリウム電解液2を連通する連通管、5はラッパ状に下向きに開口した下端を該第1容器1内の電解液内に没入させたガス捕集量測定用のガスビュレットを示す。先ず、被検体である本発明電極Aの水素ガス吸収速度を測定するに当たり、該電極Aを、リード線6のL字状に折り曲げた下端に取り付け、該第1容器1内の電解液2中に該ガスビュレットの下端の該ラッパ状開口の下面に水平に配置すると共に、リード線7のL字状に折り曲げた下端に取り付けた円盤型ニッケル板8を、該被検体である本発明電極板Aから5mm離れた下位にこれと平行に水平

に配置する。一方、該第2容器3内の該電解液2内にリード線9の下端に取り付けた矩形状ニッケル板10を没入配置した。先ず、該ニッケル板10を対極として該被検体である本發明電極Aに、該水酸化ニッケル電極1g当たり15mAの電流で通電し、該電極Aが完全充電状態になるまで充電した。完全充電後、次に、対極を該ニッケル板10から対向する該ニッケル板8に代えて、該本發明電極Aと該ニッケル板8とに通電し、充電を行った。このとき、該ニッケル板8から発生する水素ガスが全てその上方の該本發明電極Aに触れることとなる。一方、該通電に伴い該本發明電極Aから酸素ガスが発生し、該酸素ガスと該本發明電極で吸収されなかった水素ガスは該ガスビュレット5内に捕集されるので、そのガス量(モル数)を測定した。この捕集されたガス量を、該電流及び通電時間(即ち通電量)から計算した水素と酸素のガス発生の理論量(10^{-3} mol)から差し引くことにより、該本發明の水酸化ニッケル電極Aによる吸収された水素ガス量(10^{-4} mol)を求めた。該被検体として該本發明電極Aに代えて、該本發明電極B及び該従来電極Cを該リード線6に接続して上記と同様に試験し、夫々の電極B、Cにより吸収された水素ガス量を求めた。

【0009】その結果を図2に示す、同図は、通電量から計算したガス発生量と夫々の電極により吸収した水素ガス量の関係を示し、a、b、cは該本發明電極A、該本發明電極B及び該従来電極Cの夫々の水素ガス吸収速度特性曲線を示す。これから明かなように、水酸化ニッケル極は、銅粉末の添加によって水素ガス吸収速度が著しく早くなることが判った。

【0010】次に、上記の完全充電状態の本發明電極Aへの通電を止め、該ニッケル板8を負極、該ニッケル板10を正極として上記と同様に通電し、被検体である電流の流れていない完全充電状態の該本發明電極Aを、その対向する該ニッケル板8から発生する水素ガスに曝した。このとき、上記と同様にして、該ガスビュレット5内に該本發明電極Aで吸収されない水素ガスを捕集し、そのガス量を測定した。一方、電流と通電時間(通電量)から計算したガス発生の理論量を求め、これから前記の捕集した水素ガス量を差し引いて実際に該本發明電極Aが吸収した水素ガス量を求めた。被検体を該本發明電極Aから該本發明電極B及び該従来電極Cに代えて、これら電極についても、夫々上記と同様にして試験し、同様に吸収された水素ガス量を求めた。

【0011】上記の結果を図3に示す。同図は、上記の電流及び通電時間(通電量)から計算したガス発生量と、夫々の電極A、B、Cが実際に吸収した水素ガス量の関係を示し、a'、b'、c'は、該本發明電極A、該本發明電極B及び該従来電極Cの夫々の水素ガス吸収速度特性曲線を示す。これから明かなように、水酸化ニッケル極は、マンガン粉末の添加により水素ガス吸収

速度が著しく増大することが判る。

【0012】尚、上記の金属マンガン粉末の添加に代え、本發明のマンガン系添加剤として、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 MnO_3 、 Mn_2O_7 、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnCO_3$ 、 K_2MnO_2 、 $KMnO_4$ などの酸素を含むマンガン化合物粉末の1種又は複数種、又は金属マンガン粉末と該マンガン化合物の少なくとも1種を夫々水酸化ニッケル活物質に添加して、上記と同様に作製した夫々の水酸化ニッケル極について、上記の図1の測定装置を使用し、上記の2つの水素ガス吸収試験を行った所、図2及び図3に示すと同様の傾向を示し、水素ガス吸収速度の促進に著しい効果が見られた。

【0013】次に、上記のようにして作製した本發明のマンガン系添加剤の少なくとも1種の夫々を、水酸化ニッケル活物質に添加して含有する本發明の水酸化ニッケル極の夫々を正極に用いて夫々のAAサイズの密閉型電池を作製した。このように作製した密閉電池において、例えば、ニッケル・水素電池の場合、完全充電時の電池内圧を従来の $1/2 \sim 1/5$ に低下させることができた。又、ニッケル・カドミウム電池の場合、正極に対する負極の容量比を $1.7 \sim 1.4$ に下げても、電池内圧は上昇しなかった。その結果、電池容量を約10%増加させることができた。

【0014】又、本發明の上記マンガン系添加剤の少なくとも1種を、水酸化ニッケル活物質に添加する代りに、発泡ニッケル板、ニッケル焼結板などの電極基体にその作製時に添加して得られた夫々の電極基体を用いて、これに従来のニッケル、コバルトなどの導電剤と結着剤を水酸化ニッケル活物質に添加して成る従来の活物質合剤を一体に結着して本發明のペースト式又は焼結式の水酸化ニッケル極とすることもでき、これを夫々正極としたアルカリ蓄電池についても、従来の水酸化ニッケル極を正極とした電池に比し、水素ガス吸収速度の向上効果が見られ、又電池内圧の低下をもたらした。

【0015】上記から明かなように、本發明の上記添加剤は、水酸化ニッケル極を構成する活物質側又は電極基体側のいずれか一方に含有せしめる他、その両方に含有せしめることができ、これにより、水素ガス吸収特性の向上を計ることができる。

【0016】

【發明の効果】このように本發明によるときは、マンガン系添加剤の少なくとも1種を含有した水酸化ニッケル極を構成したので、これをアルカリ蓄電池の正極として使用することにより、水素ガスの吸収速度を向上せしめることができ、従って、完全充電時の水素ガスの発生を減少せしめて、密閉電池の内圧の低下をもたらし、従って又、正極に対する負極の過剰容量を小さくでき、電池容量の増加を可能にする等の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】ガス量測定装置の概略図である。

【図2】通電時の完全充電された被検体電極の水素ガス吸収量と通電量から計算したガス発生量の理論量との関係を示す各被検体電極の水素ガス吸収速度特性曲線の比較グラフである。

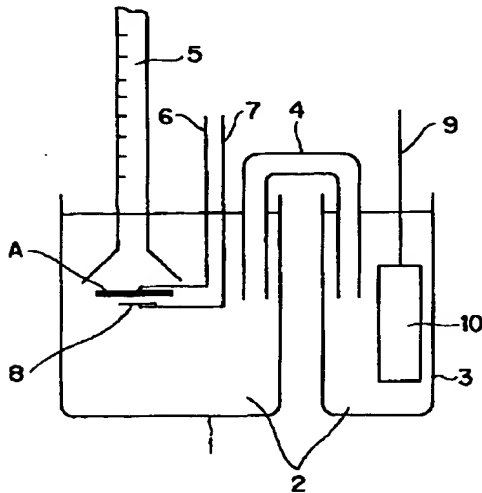
【図3】非通電時の完全充電された被検体電極の水素ガス吸収量と通電量から計算したガス発生量の理論量との関係*

* 係を示す各被検体電極の水素ガス吸収速度特性曲線の比較グラフである。

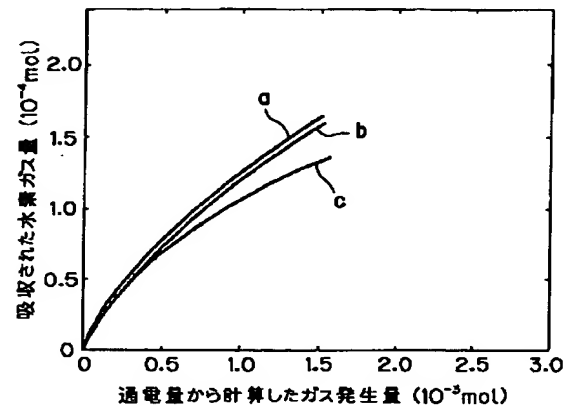
【符号の説明】

- a, a' 本発明電極Aの水素ガス吸収速度特性曲線
b, b' 本発明電極Bの水素ガス吸収速度特性曲線

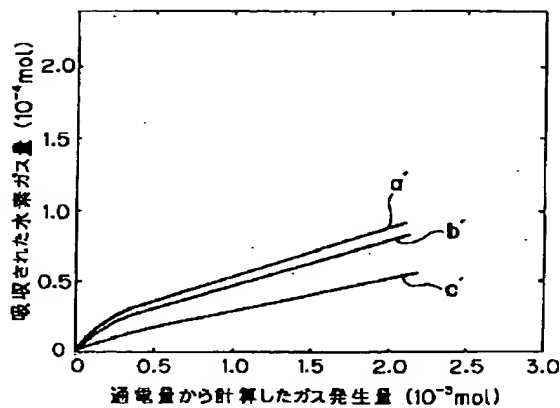
【図1】



【図2】



【図3】



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05047380 A**

(43) Date of publication of application: **26 . 02 . 93**

(51) Int. Cl. **H01M 4/32**
H01M 4/52

(21) Application number: **03291026**

(22) Date of filing: **19 . 08 . 91**

(71) Applicant: **FURUKAWA BATTERY CO
LTD:THE**

(72) Inventor: **SAWA HARUO**

**(54) NICKEL HYDROXIDE ELECTRODE FOR
ALKALINE SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To increase the absorbing speed of the hydrogen gas generated in a battery and increase the battery capacity for the fixed volume of the battery by containing at least one kind of specific manganese additives in a nickel hydroxide electrode.

CONSTITUTION: At least one kind of metal manganese, MnO, Mn₂O₃, MnO₂, MnO₃, Mn₂O₇, Mn (OH)₃, MnCO₃, K₂MnO₂, KMnO₄ is contained as a manganese additive.

Nickel hydroxide powder serving as an active material, metal manganese powder serving as an additive, and polytetrafluoroethylene powder are mixed at the weight ratio of 87:10:3, for example, it is filled in a foam nickel plate serving as an electrode substrate, and it is pressurized and molded to form a disk type nickel hydroxide electrode. This electrode has a very high hydrogen gas absorbing speed, when it is used for the positive electrode of an alkaline storage battery, the inner pressure of the battery is reduced, and the battery capacity can be improved.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-47380

(43)公開日 平成5年(1993)2月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 4/32		8520-4K		
4/52		8520-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-291026	(71)出願人	000005382 古河電池株式会社 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番 1号
(22)出願日	平成3年(1991)8月19日	(72)発明者	澤 春夫 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社いわき事業所内
		(74)代理人	弁理士 北村 和男

(54)【発明の名称】 アルカリ二次電池用水酸化ニッケル極

(57)【要約】

【目的】 電池の内部に発生する水素ガスの吸収速度を早めて、内圧の低下をもたらし、正極に対する負極の過剰容量を小さくでき、電池の一定体積当たりの電池容量の増大を可能としたアルカリ二次電池用水酸化ニッケル極を提供する。

【構成】 マンガン系添加剤の少なくとも1種の添加剤を含有して成るアルカリ二次電池用水酸化ニッケル極。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属マンガ、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 MnO_3 、 Mn_2O_7 、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnCO_3$ 、 K_2MnO_2 、 $KMnO_4$ などのマンガ系添加剤の少なくとも1種を含有して成るアルカリ二次電池用水酸化ニッケル極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ二次電池用水酸化ニッケル極に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル・水素電池などのアルカリ二次電池の正極として用いられる水酸化ニッケル極には、ペースト式、焼結式の2つの形式があるが、いずれの場合も活物質である水酸化ニッケルを主体とし、これに導電補助剤としてニッケル或いはコバルトなどから構成されて居る。又その活物質を保持する電極基体として、ペースト式の場合は、一般に発泡ニッケルが用いられ、焼結式の場合は、一般にニッケル焼結体が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし乍ら、従来の上記水酸化ニッケル極を正極としたアルカリ二次電池は、充電時、負極から発生する水素ガスを酸化吸収する速度が極めて小さい。そのため、密閉型のニッケル・カドミウム電池或いはニッケル水素電池において酸素ガスを水素ガスに先立って発生させて、これを負極で還元吸収させるために、正極に対する負極の容量をかなり過剰にせざるを得ず、従って又、それだけ電池の体積が増大する不都合を伴った。しかし乍ら、電池の体積が限られているので、負極を過剰にするにも限度があり、その結果、水素ガスの吸収が充分に出来なくなり、水素ガスによる電池の内圧が高くなる傾向をもたらす。逆に、正極の容量をそれだけ小さくすれば、電池容量が小さくなる不都合をもたらした。又特に、ニッケル・水素電池では、温度上昇だけでも水素化合物から直接水素ガスを放出するので、その脱ガス成分に可燃性の水素ガスが含まれるという問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記従来のアルカリ二次電池用水酸化ニッケル極の不都合を解消し、発生する水素ガスの吸収速度が増大し、従って、正極に対する過剰容量を小さく出来、更には電池の内圧を低下させ得るアルカリ二次電池用水酸化ニッケル極に係り、金属マンガ、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 MnO_3 、 Mn_2O_7 、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnCO_3$ 、 K_2MnO_2 、 $KMnO_4$ などのマンガ系添加剤の少なくとも1種を含有して成る。

【0005】

【作用】 本発明の作用は明らかでないが、該水酸化ニ

ケル極に添加された該マンガ系添加剤は、充電により水素ガス吸収活性の高い酸化マンガ化合物となり、水素ガスに触れると速かにこれを接触置換して吸収する。このようにマンガ系添加剤は、一旦水素ガス吸収で還元状態となっても、再び充電により電氣的に酸化される。従って、かかる水素ガス吸収剤の添加された本発明の水酸化ニッケル極は速かな水素ガス吸収性能を継続して発揮する。従って、アルカリ二次電池の正極として使用することにより、従来に比し水素ガス吸収速度が著しく大きく、水素ガスによる内圧の上昇の少ない電池をもたらす。

【0006】

【実施例】 次に本発明の実施例を詳述する。活物質として水酸化ニッケル粉末と本発明の添加剤として金属マンガ粉末と結着剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末とを、重量比で87:10:3の割合で混合した後、この活物質合剤を電極基体である発泡ニッケル板に充填し、次で3t/cm²で加圧成形して、直径20mmの円盤型の本発明の水酸化ニッケル極を作製した。(以下これを本発明電極Aと称する)。更に、本発明の他の実施例として、前記の金属マンガ粉末の添加量の半分をニッケル粉末に置き換えた、即ち92:5:3の配合割合で混合した活物質合剤を前記と同様にして発泡ニッケル板に充填し、加圧成形して直径20mmの円盤型の本発明の水酸化ニッケル極を作製した。(以下これを本発明電極Bと称する)。

【0007】 比較のため、前記の金属マンガ粉末をニッケル粉末に置き換えた、即ち本発明のマンガ系添加剤を添加しない、水酸化ニッケル、ニッケル粉末、前記結着剤を87:10:3の配合割合で混合して成る活物質合剤を同様にして発泡ニッケル板に充填し、加圧成形して直径20mmの従来の水酸化ニッケル極を作製した。(以下これを従来電極Cと称する)。

【0008】 次に、上記に作製した3種類の電極A、B、Cにつき、下記するガス量測定装置により、次のように試験し、その夫々の水素ガス吸収速度を測定した。即ち、図1は、該測定装置を示す。図面で1は内部に30wt.%水酸化カリウム電解液2を入れた第1容器、3は内部に同じ水酸化カリウム電解液2を入れた第2容器、4は該第1容器1と該第2容器3の夫々の水酸化カリウム電解液2を連通する連通管、5はラッパ状に下向きに開口した下端を該第1容器1内の電解液内に没入させたガス捕集量測定用のガスビュレットを示す。先ず、被検体である本発明電極Aの水素ガス吸収速度を測定するに当たり、該電極Aを、リード線6のL字状に折り曲げた下端に取り付け、該第1容器1内の電解液2中に該ガスビュレットの下端の該ラッパ状開口の下面に水平に配置すると共に、リード線7のL字状に折り曲げた下端に取り付けた円盤型ニッケル板8を、該被検体である本発明電極板Aから5mm離れた下位にこれと平行に水平

に配置する。一方、該第2容器3内の該電解液2内にリード線9の下端に取り付けた矩形状ニッケル板10を没入配置した。先ず、該ニッケル板10を対極として該被検体である本発明電極Aに、該水酸化ニッケル電極1g当たり15mAの電流で通電し、該電極Aが完全充電状態になるまで充電した。完全充電後、次に、対極を該ニッケル板10から対向する該ニッケル板8に代えて、該本発明電極Aと該ニッケル板8とに通電し、充電を行った。このとき、該ニッケル板8から発生する水素ガスが全てその上方の該本発明電極Aに触れることとなる。一方、該通電に伴い該本発明電極Aから酸素ガスが発生し、該酸素ガスと該本発明電極で吸収されなかった水素ガスは該ガスビュレット5内に捕集されるので、そのガス量(モル数)を測定した。この捕集されたガス量を、該電流及び通電時間(即ち通電量)から計算した水素と酸素のガス発生量の理論量(10^{-3} mol)から差し引くことにより、該本発明の水酸化ニッケル電極Aによる吸収された水素ガス量(10^{-4} mol)を求めた。該被検体として該本発明電極Aに代えて、該本発明電極B及び該従来電極Cを該リード線6に接続して上記と同様に試験し、夫々の電極B、Cにより吸収された水素ガスを求めた。

【0009】その結果を図2に示す。同図は、通電量から計算したガス発生量と夫々の電極により吸収した水素ガス量の関係を示し、a、b、cは該本発明電極A、該本発明電極B及び該従来電極Cの夫々の水素ガス吸収速度特性曲線を示す。これから明らかなように、水酸化ニッケル極は、銅粉末の添加によって水素ガス吸収速度が著しく早くなることが判った。

【0010】次に、上記の完全充電状態の本発明電極Aへの通電を止め、該ニッケル板8を負極、該ニッケル板10を正極として上記と同様に通電し、被検体である電流の流れていない完全充電状態の該本発明電極Aを、その対向する該ニッケル板8から発生する水素ガスに曝した。このとき、上記と同様にして、該ガスビュレット5内に該本発明電極Aで吸収されない水素ガスを捕集し、そのガス量を測定した。一方、電流と通電時間(通電量)から計算したガス発生量の理論量を求め、これから前記の捕集した水素ガス量を差し引いて実際に該本発明電極Aが吸収した水素ガスを求めた。被検体を該本発明電極Aから該本発明電極B及び該従来電極Cに代えて、これら電極についても、夫々上記と同様にして試験し、同様に吸収された水素ガスを求めた。

【0011】上記の結果を図3に示す。同図は、上記の電流及び通電時間(通電量)から計算したガス発生量と、夫々の電極A、B、Cが実際に吸収した水素ガス量の関係を示し、a'、b'、c'は、該本発明電極A、該本発明電極B及び該従来電極Cの夫々の水素ガス吸収速度特性曲線を示す。これから明らかなように、水酸化ニッケル極は、マンガン粉末の添加により水素ガス吸収

速度が著しく増大することが判る。

【0012】尚、上記の金属マンガン粉末の添加に代え、本発明のマンガン系添加剤として、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 MnO_3 、 Mn_2O_7 、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnCO_3$ 、 K_2MnO_2 、 $KMnO_4$ などの酸素を含むマンガン化合物粉末の1種又は複数種、又は金属マンガン粉末と該マンガン化合物の少なくとも1種を夫々水酸化ニッケル活物質に添加して、上記と同様に作製した夫々の水酸化ニッケル極について、上記の図1の測定装置を使用し、上記の2つの水素ガス吸収試験を行った所、図2及び図3に示すと同様の傾向を示し、水素ガス吸収速度の促進に著しい効果が見られた。

【0013】次に、上記のようにして作製した本発明のマンガン系添加剤の少なくとも1種の夫々を、水酸化ニッケル活物質に添加して含有する本発明の水酸化ニッケル極の夫々を正極に用いて夫々のAAサイズの密閉型電池を作製した。このように作製した密閉電池において、例えば、ニッケル・水素電池の場合、完全充電時の電池内圧を従来の $1/2 \sim 1/5$ に低下させることができた。又、ニッケル・カドミウム電池の場合、正極に対する負極の容量比を $1.7 \sim 1.4$ に下げても、電池内圧は上昇しなかった。その結果、電池容量を約10%増加させることができた。

【0014】又、本発明の上記マンガン系添加剤の少なくとも1種を、水酸化ニッケル活物質に添加する代りに、発泡ニッケル板、ニッケル焼結板などの電極基体にその作製時に添加して得られた夫々の電極基体を用いて、これに従来のニッケル、コバルトなどの導電剤と結着剤を水酸化ニッケル活物質に添加して成る従来の活物質合剤を一体に結着して本発明のペースト式又は焼結式の水酸化ニッケル極とすることもでき、これを夫々正極としたアルカリ蓄電池についても、従来の水酸化ニッケル極を正極とした電池に比し、水素ガス吸収速度の向上効果が見られ、又電池内圧の低下をもたらした。

【0015】上記から明らかなように、本発明の上記添加剤は、水酸化ニッケル極を構成する活物質側又は電極基体側のいずれか一方に含有せしめる他、その両方に含有せしめることができ、これにより、水素ガス吸収特性の向上を計ることができる。

【0016】

【発明の効果】このように本発明によるときは、マンガン系添加剤の少なくとも1種を含有した水酸化ニッケル極を構成したので、これをアルカリ蓄電池の正極として使用することにより、水素ガスの吸収速度を向上せしめることができ、従って、完全充電時の水素ガスの発生を減少せしめて、密閉電池の内圧の低下をもたらす、従って又、正極に対する負極の過剰容量を小さくでき、電池容量の増加を可能にする等の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

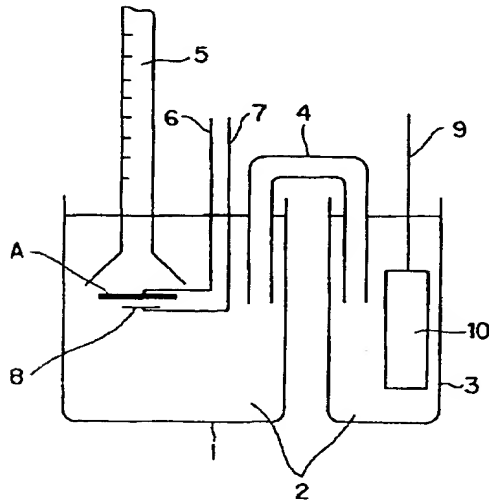
【図1】ガス量測定装置の概略図である。

5

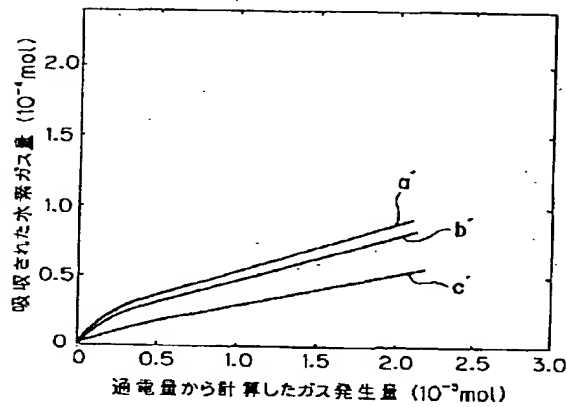
【図2】通電時の完全充電された被検体電極の水素ガス吸収量と通電量から計算したガス発生量の理論量との関係を示す各被検体電極の水素ガス吸収速度特性曲線の比較グラフである。

【図3】非通電時の完全充電された被検体電極の水素ガス吸収量と通電量から計算したガス発生量の理論量との関係を示す各被検体電極の水素ガス吸収速度特性曲線の比較グラフである。

【図1】



【図3】



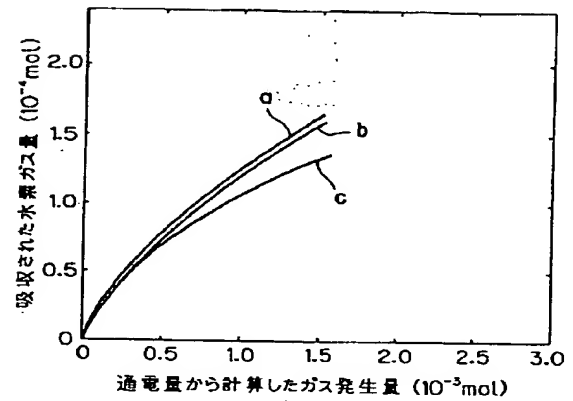
6

係を示す各被検体電極の水素ガス吸収速度特性曲線の比較グラフである。

【符号の説明】

- a, a' 本発明電極Aの水素ガス吸収速度特性曲線
- b, b' 本発明電極Bの水素ガス吸収速度特性曲線

【図2】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)7月30日

【公開番号】特開平5-47380

【公開日】平成5年(1993)2月26日

【年通号数】公開特許公報5-474

【出願番号】特願平3-291026

【国際特許分類第6版】

H01M 4/32

4/52

【F I】

H01M 4/32

4/52

【手続補正書】

【提出日】平成10年6月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし乍ら、従来の上記水酸化ニッケル極を正極としたアルカリ二次電池は、充電時、負極から発生する水素ガスを酸化吸収する速度が極めて小さい。そのため、密閉型のニッケル・カドミウム電池或いはニッケル水素電池において酸素ガスを水素ガスに先立って発生させて、これを負極で還元吸収させるために、正極に対する負極の容量をかなり過剰にせざるを得ず、従って又、それだけ電池の体積が増大する不都合を伴った。しかし乍ら、電池の体積が限られているので、負極を過剰にするにも限度があり、逆に、正極の容量をそれだけ小さくすれば、電池容量が小さくなる不都合をもたらした。又特に、ニッケル・水素電池では、温度上昇だけでも水素化物から直接水素ガスを放出するので、その脱ガス成分に可燃性の水素ガスが含まれるという問題があった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【実施例】次に本発明の実施例を詳述する。活物質として水酸化ニッケル粉末と本発明の添加剤として金属マンガ粉末と結着剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末とを、重量比で87:10:3の割合で混合した後、この活物質合剤を電極基体である発泡ニッケル板に充填し、次で3t/cm²で加圧成形して、直径20mmの

円盤型の本発明の水酸化ニッケル極を作製した。(以下これを本発明電極Aと称する)。更に、本発明の他の実施例として、前記の金属マンガ粉末の添加量の半分をニッケル粉末に置き換えた、即ち87:5:3の配合割合で混合した活物質合剤を前記と同様にして発泡ニッケル板に充填し、加圧成形して直径20mmの円盤型の本発明の水酸化ニッケル極を作製した。(以下これを本発明電極Bと称する)。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】次に、上記に作製した3種類の電極A、B、Cにつき、下記するガス量測定装置により、次のように試験し、その夫々の水素ガス吸収速度を測定した。即ち、図1は、該測定装置を示す。図面で1は内部に30wt.%水酸化カリウム電解液2を入れた第1容器、3は内部に同じ水酸化カリウム電解液2を入れた第2容器、4は該第1容器1と該第2容器3の夫々の水酸化カリウム電解液2を連通する連通管、5はラッパ状に下向きに開口した下端を該第1容器1内の電解液内に没入させたガス捕集量測定用のガスビュレットを示す。先ず、被検体である本発明電極Aの水素ガス吸収速度を測定するに当たり、該電極Aを、リード線6のL字状に折り曲げた下端に取り付け、該第1容器1内の電解液2中に該ガスビュレットの下端の該ラッパ状開口の下面に水平に配置すると共に、リード線7のL字状に折り曲げた下端に取り付けた円盤型ニッケル板8を、該被検体である本発明電極板Aから5mm離れた下位にこれと平行に水平に配置する。一方、該第2容器3内の該電解液2内にリード線9の下端に取り付けた矩形状ニッケル板10を没入配置した。先ず、該ニッケル板10を対極として該被検体である本発明電極Aに、該水酸化ニッケル電極1g

当たり15mAの電流で通電し、該電極Aが完全充電状態になるまで充電した。完全充電後、次に、対極を該ニッケル板10から対向する該ニッケル板8に代えて、該本発明電極Aと該ニッケル板8とに通電し、充電を行った。このとき、該ニッケル板8から発生する水素ガスが全てその上方の該本発明電極Aに触れることとなる。一方、該通電に伴い該本発明電極Aから酸素ガスが発生し、該酸素ガスと該本発明電極で吸収されなかった水素ガスは該ガスビュレット5内に捕集されるので、そのガス量(モル数)を測定した。この捕集されたガス量を、該電流及び通電時間(即ち通電量)から計算した水素と酸素のガス発生量の理論量から差し引くことにより、該本発明の水酸化ニッケル電極Aによる吸収された水素ガス量を求めた。該被検体として該本発明電極Aに代えて、該本発明電極B及び該従来電極Cを該リード線6に接続して上記と同様に試験し、夫々の電極B、Cにより吸収された水素ガス量を求めた。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】その結果を図2に示す。同図は、通電量か

ら計算したガス発生量と夫々の電極により吸収した水素ガス量の関係を示し、a、b、cは該本発明電極A、該本発明電極B及び該従来電極Cの夫々の水素ガス吸収速度特性曲線を示す。これから明らかなように、水酸化ニッケル極は、マンガン粉末の添加によって水素ガス吸収速度が著しく早くなることが判った。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】次に、上記のようにして作製した本発明のマンガン系添加剤の少なくとも1種の夫々を、水酸化ニッケル活物質に添加して含有する本発明の水酸化ニッケル極の夫々を正極に用いて夫々のAAサイズの密閉型電池を作製した。このように作製した密閉電池において、例えば、ニッケル・水素電池の場合、完全充電時の電池内圧を従来の $1/2 \sim 1/5$ に低下させることができた。又、ニッケル・カドミウム電池の場合、正極に対する負極の容量比を1.7から1.4に下げても、電池内圧は上昇しなかった。その結果、電池容量を約10%増加させることができた。